

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06306637 A**

(43) Date of publication of application: **01.11.94**

(51) Int. Cl **C23C 28/00**
B32B 15/08
C23C 22/00
C25D 11/38

(21) Application number: **05092837**

(22) Date of filing: **20.04.93**

(71) Applicant: **NIPPON STEEL CORP**

(72) Inventor: **ABE RIE**
MIZUGUCHI TOSHINORI
YOSHIDA MAKOTO
FUJINAGA MINORU
SAWADA KEN

(54) RUST PREVENTIVE STEEL SHEET FOR HIGH CORROSION RESISTANT FUEL TANK

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a rust preventive steel sheet for a high corrosion resistant fuel tank excellent in press formability and resistance weldability and showing excellent corrosion resistance to alcohol by subjecting the surface of a steel sheet applied with aluminum plating to chromating treatment by specified coating weight and applying the upper layer with an organic resin film contg. a specified amt. of stainless powder to make up its thickness into a specified one.

CONSTITUTION: The surface of a steel sheet is applied with an aluminum plating layer or an Al-Si alloy plating layer contg. 3 to 12wt.% Si by 30 to 400g/m² coating weight. The surface is applied with chromating treatment by 10 to 40mg/m² expressed in terms of Cr. Next, the surface is applied with an organic resin film by 2 to 100μm thickness. This organic resin film contains 20 to 95% of one or more kinds of metal powder of Zn, Al, Mg, Cu, Ni,

Sn, stainless steel of 310% Cr or their alloys, and the balance one or more kinds among the epoxy series, phenoxy series, phenol series, polyester series, polyurethane series, phthalic acid series, fluorine series and silicone series. If required, the uppermost layer is applied with an organic bonding lubricant film having 1 to 10μm thickness.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-306637

(43)公開日 平成6年(1994)11月1日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 23 C 28/00	A			
B 32 B 15/08	G			
C 23 C 22/00	Z			
C 25 D 11/38	A			

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全5頁)

(21)出願番号 特願平5-92837	(71)出願人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22)出願日 平成5年(1993)4月20日	(72)発明者 安倍 理枝 福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新 日本製鐵株式会社八幡製鐵所内
	(72)発明者 水口 俊則 福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新 日本製鐵株式会社八幡製鐵所内
	(72)発明者 吉田 誠 福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新 日本製鐵株式会社八幡製鐵所内
	(74)代理人 弁理士 椎名 疊 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高耐食性燃料タンク用防錆鋼板

(57)【要約】

【目的】 アルコール又はアルコール混合燃料に高耐食性を発揮する防錆鋼板。

【構成】 鋼板表面にアルミ、又はSiを3~12%含むAl-Si合金めっきを30~400g/m²行い、その上にクロメート処理をクロム換算で10~40mg/m²施し、その上層に金属粉末を含む有機結合固形潤滑皮膜を有することを特徴とする高耐食性燃料タンク用防錆鋼板。

【効果】 アルコール、又はアルコール混合燃料に対して優れた耐食性を有し、かつ優れたプレス加工性、抵抗溶接性を有する高耐食性燃料タンク用防錆鋼板を提供することが可能となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼板表面に、アルミめっき層またはS iを3~12重量%含むA 1-S i合金めっき層を目付量30~400 g/m²で施し、その上にクロメート処理をクロム換算で10~40 mg/m²施し、さらにその上層にZ n, A l, M g, C u, N i, S n, 10%C r以上のステンレスまたはこれらの合金の金属粉末の1種以上を20~95重量%含有して残部がエポキシ系、フェノキシ系、フェノール系、ポリエステル系、ポリウレタン系、フタル酸系、フッ素系、シリコーン系の内一種以上からなる有機樹脂皮膜を厚さ2~100 μm施したことを特徴とする高耐食性燃料タンク用防錆鋼板。

【請求項2】 鋼板表面に、アルミめっき層またはS iを3~12重量%含むA 1-S i合金めっき層を目付量30~400 g/m²で施し、その上にクロメート処理をクロム換算で10~40 mg/m²施し、さらにその上層にZ n, A l, M g, C u, N i, S n, 10%C r以上のステンレスまたはこれらの合金の金属粉末の1種以上を20~95重量%含有して残部がエポキシ系、フェノキシ系、フェノール系、ポリエステル系、ポリウレタン系、フタル酸系、フッ素系、シリコーン系の内一種以上からなる有機樹脂皮膜を厚さ2~100 μm施し、さらに最外層に厚さ1~10 μmの有機結合潤滑皮膜を施したことを特徴とする高耐食性燃料タンク用防錆鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、メタノールやエタノールなどのアルコールを含む燃料タンク用に使用しても錆が発生しない、優れた耐食性、プレス加工性、抵抗溶接性を有する高耐食性燃料タンク用防錆鋼板に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年の原油問題に関連したガソリン不足を補うため、ガソリンに容易にブレンドでき、安価で燃焼させても有害なガスを生じないことから、メタノールやエタノールといったアルコールがガソリン代替材として北米、中南米、欧州など、世界的に注目されており、その導入率は年々拡大の傾向にある。1979年にブラジルでアルコール（ニート・エタノール）車が市場に現れ、1980年代前半には、アルコールを低濃度でガソリンに混合する動きが活発になってきている。しかしながらメタノールやエタノールなどのアルコールやその混合ガソリンを自動車用燃料に使用すると燃料タンクが従来のガソリン用と同じものならば、腐食されてしまうものであった。

【0003】 一般に自動車用燃料タンク材としては、ターンシートと称するP b-S n合金めっき鋼板（特公昭57-61833号公報）や、亜鉛めっき鋼板に厚クロメート処理を施したもの（特公昭53-19981号公報）が、使用されている。これらの鋼板をガソリンタン

ク材料に使用した場合、タンク内面が腐食されて穴あきが発生したり、燃料循環系統でフィルターの目詰まりを生じさせる浮遊性の腐食生成物が生じたりすることはない。また、タンク外側が塩害腐食により穴あきが発生することもない。しかし、メタノールやエタノールなどのアルコールやその混合ガソリンを使用すると、P b-S n合金めっき鋼板に関していえば、このようなP b-S n合金がメタノールやエタノールなどのアルコールに非常に溶解しやすい特性を有している点が問題であり、アルコール混合ガソリンに対しては実用が困難と考えられる。

【0004】 一方、亜鉛めっき鋼板に厚クロメート処理を施した材料については、亜鉛は鉄に比べて卑な電位の金属であるから、めっき層が損傷したプレス加工部では亜鉛の犠牲防食作用で赤錆、穴あきの発生は抑制されるが、亜鉛の溶出速度が大きく、浮遊性の白色沈殿物を大量に生成して、燃料循環系統でフィルターの目詰まりが発生しやすい欠点を有する。

【0005】

【0005】 【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、このような現行タンク材料の欠点を解消し、メタノールやエタノールなどのアルコール単独あるいはこれらのアルコール混合ガソリンに対して優れた耐食性を發揮し、かつタンク製造工程において優れたプレス加工性、抵抗溶接性を発揮する高耐食性燃料タンク用防錆鋼板を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記のような防錆鋼板を開発すべく種々検討した結果、鋼板表面にアルミまたはA 1-S i合金めっきし、その上にクロメート処理をクロム換算で10~40 mg/m²施し、その上層に金属粉末を含む有機樹脂皮膜を、またはその上に更に有機結合固形潤滑皮膜を有する構成とすることによってこれらの問題を一挙に解決できるという新たな知見を得て本発明を提供構成したものである。

【0007】 すなわち本発明の要旨は、鋼板表面に、アルミめっき層またはS iを3~12重量%含むA 1-S i合金めっき層を目付量30~400 g/m²を施し、その上にクロメート処理をクロム換算で10~40 mg/m²施し、さらにその上層にZ n, A l, M g, C u, N i, S n, 10%C r以上のステンレスまたはこれらの合金の金属粉末の1種以上を20~95重量%含有して、残部がエポキシ系、フェノキシ系、フェノール系、ポリエステル系、ポリウレタン系、フタル酸系、フッ素系、シリコーン系の内一種以上からなる有機樹脂皮膜を厚さ2~100 μm施し、必要によってはさらに最外層に厚さ1~10 μmの有機結合潤滑皮膜を施した高耐食性燃料タンク用防錆鋼板である。

【0008】 以下に本発明について詳細に説明する。これは、下層のアルミめっき層もしくはS i 3~12% A

1～Si系合金めっきのめっき層表面に安定な酸化皮膜が形成されているため、メタノールやエタノールなどのアルコールやその混合ガソリンに対して優れた耐食性を示す。アルミもしくはSi 3～12%Al-Si系合金めっきのみではめっき層中にピンホールなどのめっき欠陥が存在すると、その部分より孔食状に腐食して赤錆を発生する。また、塩素イオンの混入があると、めっき層が溶解して白錆を発生しやすくする。これらのような錯類が、タンク内を浮遊すると、循環系統でフィルターの目詰まりを起こすことになりかねない。

【0009】しかし、アルミ、Al-Si合金というものは、30～400g/m²の目付量があれば、燃料が劣化したときに発生する有機酸に対する耐食性がたいへん良好である。このようなアルミもしくはSi 3～12%Al-Si系合金めっき層の特性を生かし、また該めっき層の欠点を補うためガソリン及びアルコール系燃料に対して優れた耐食性、耐久性を有する金属粉末と有機樹脂からなる皮膜を該めっき層の上に施す。更に、その皮膜とめっき層の間に、耐食性向上と密着性向上の目的を持つクロメート皮膜を付着させることで、かかる欠点を解決できることを確認した。

【0010】クロメート処理は従来の公知組成の処理液でよく、またその処理方法も浸漬、スプレー、電解、塗布など公知の方法によつたものでよい。クロム換算量を10～40mg/m²とした理由は、10mg/m²以下では、塗料の密着性が悪くなり、耐食性も低下する。40mg/m²を超えると（クロメート皮膜を付与し過ぎても）、塗料の密着性は悪くなり、製造コストも増加するためである。

【0011】有機塗料の中の金属粉添加の目的は、主として抵抗溶接性の確保にある。すなわち、有機樹脂皮膜は一般に高い絶縁性を有しており、これを鋼板表面に複合させたものは抵抗溶接が困難である。そこで本発明では有機樹脂皮膜中に金属粉末を必要量分散させ、皮膜の電導性を高めるために添加する。この場合、金属粉末としてZn, Al, Mg, Cu, Ni, Sn, 10%Cr以上のステンレスまたはこれらの合金を選んだ理由は、これらの金属がいずれもガソリン、メタノールやエタノールなどのアルコールに対して優れた耐食性を有するからである。ステンレスについても高耐食性を保持する不動態皮膜を形成するには、少なくとも10%のCrが必要なためである。

【0012】これら金属粉末の内、1種以上を有機樹脂皮膜中に適正量添加することで前述の目的が達成される。尚、上記以外の例えばPb, Feの金属粉末はメタノールやエタノールなどのアルコールに対して耐食性が劣り、使用できない。金属粉末の添加量を20～95%とした理由は、20重量%未満では有機樹脂皮膜の電導性が改善されないため、抵抗溶接が困難となり、95重量%を超えると、溶媒の割合が小さいために塗料の粘度

が#4フォードカップ60秒以上に上昇することから皮膜の連続性が悪くなり、耐食性、密着性、プレス加工性が劣化するためである。

【0013】以上に述べた金属粉末を含む有機樹脂皮膜の厚さを2～100μmとした理由は、2μm未満では必要とされる耐食性が不十分なためであり、100μmを超えると耐食性が飽和する上、プレス加工性、密着性、抵抗溶接性に不都合が生じ、また製造コストもかかるためである。さらに本発明では、上記の各皮膜層が施された鋼板の上有機結合潤滑皮膜を施してもよい。

【0014】有機結合潤滑皮膜付与の目的は、鋼板がタンク製造工程においてきびしいプレス加工を受けるため、表面の潤滑性機能を改善して高耐食性を保持するものである。この皮膜の厚さが1μm未満であると潤滑性が不十分であり、10μmを超えると後加工での脱膜が不十分な場合に抵抗溶接に支障をきたす。有機結合固形皮膜の構成に関しては、特に制限しないが、プレス加工後の抵抗溶接工程においてこの皮膜が10μm以上残留すると通電不良、電極汚れ等の抵抗溶接上の問題が生じるので、固形潤滑皮膜としては抵抗溶接工程前に湯洗あるいはアルカリ脱脂等の簡単な手段により溶解脱膜するようなものであることが望ましい。次に実施例により本発明を説明する。

【0015】

【実施例】板厚0.8mmの冷延鋼板(Spcc)を用いて次のような表面処理鋼板を準備した。

(本発明対象材)

溶融Al-Si合金めっき鋼板+後処理(クロメート処理、塗装含む)

- 30 (本発明対象外材)
 ・溶融Pb-Sn合金めっき鋼板+後処理(クロメート処理、塗装含む)
 ・電気Znめっき鋼板+後処理(クロメート処理、塗装含む)

【0016】比較材

- ・溶融Pb-Sn合金めっき鋼板 (後処理なし)
- ・電気Znめっき鋼板 (後処理なし)
- ・溶融Al-Si合金めっき鋼板 (後処理なし)

クロメート処理については、以下に示す浴に浸漬して付着量がクロム換算で10～40mg/m²となる皮膜を形成した。

CrO₃ 50g/l H₃PO₄ 20g/l
浴温50℃

次層の樹脂塗装は、金属粉末と有機樹脂からなる固形分と溶剤を重量比で1:1の割合で混合した懸濁液を作成し、これをロールコーナーでクロメート処理まで終了した鋼板表面に塗布し、乾燥、焼付することで得た。

【0017】評価については、以下に示す方法により全てのサンプルについて行った。

50 (1) プレス加工性評価

エリクセン試験機により、直径50mm、深さ25mmの平底円筒絞り加工を行った。

(2) 抵抗溶接性評価

電極：クロム-銅合金、溶接：二重かさね、加圧力：400kg、通電時間：30sec

溶接電流：12KAの条件にて評価を行った。

(3) 耐食性評価

(1) と同様に加工したサンプルに、次に示す3種の混合燃料20ccを、室温にて6ヶ月間封入して、外観を*

表 1

区分	No.	鋼 板					プレス加工性	抵抗溶接性	耐 食 性			総合評価			
		主な組成 付着量	製造 方法	クロメート Cr付着量 (mg/m ²)	樹脂 膜厚 (μm)	有機結合潤滑 皮膜			メタノール混合燃料						
									①	②	③				
本発明材	1	Al-Si 120g/m ² Si 9%	溶融	35	60	-	○	○	変化 なし	変化 なし	わずかに 白錆	○			
	2	Al-Si 120g/m ² Si 9%	溶融	35	60	5μm	○	○	変化 なし	変化 なし	変化 なし	○			
本発明外材	3	Pb-Sn 40g/m ² Sn 8.5%	電気	35	60	5μm	○	○	白錆	白錆	白錆	×			
	6	Zn 40g/m ²	電気	35	60	5μm	○	○	わずかに 白錆	わずかに 白錆	わずかに 白錆	△			
比較材	7	Pb-Sn 40g/m ² Sn 8.5%	電気	-	-	-	○	○	白錆	白錆	白錆 赤錆	×			
	8	Zn 40g/m ²	電気	-	-	-	○	○	白錆	白錆	白錆	×			
	9	Al-Si 120g/m ² Si 9%	溶融	-	-	-	○	○	白錆	白錆	白錆	×			

【樹脂塗料】

A1粉末 87%、エポキシフェノール樹脂 13%

【有機結合潤滑皮膜】

水溶性アクリル樹脂 85%、ポリスチレンワックス 9%、ステアリン酸Ca 6%

【メタノール混合燃料】

①メタノール85%+混合ガソリン15%

②メタノール15%+混合ガソリン85%+蒸留水1%

③メタノール85%+混合ガソリン15%+蒸留水1%

【0020】

【発明の効果】以上の実施例も示すとおり、本発明によればメタノールやエタノールなどのアルコール及び混合ガソリンに対して優れた耐食性を有し、かつ優れたプレ

※ス加工性、抵抗溶接性を有する高耐食性燃料タンク用防錆鋼板を提供することが可能となり、産業の発展に貢献するところ極めて顕著なものがある。

フロントページの続き

(72)発明者 藤永 実

福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72)発明者 澤田 献

福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内